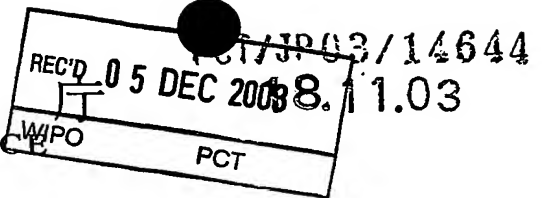


日 本 国 特 許

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年11月26日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-342037
[ST. 10/C]: [JP2002-342037]

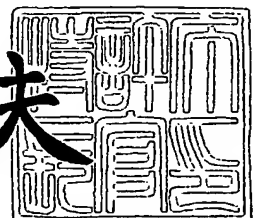
出 願 人
Applicant(s): 日本化薬株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 NKS2494
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G11B
【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県与野市上落合 6-8-22-201

【氏名】 水谷 剛

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県与野市上落合 6-8-22-203

【氏名】 徳田 清久

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市伊勢原町 4-10-5

【氏名】 石井 一彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【代表者】 中村 輝夫

【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010319

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光ディスク用接着剤組成物、硬化物および物品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 貼り合わせる光ディスク基板の一方または両方が銀又は銀合金からなる全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスクを貼り合わせる為の紫外線硬化型樹脂組成物であって、エポキシ（メタ）アクリレート（A）、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、及び、（A）以外の1乃至3官能（メタ）アクリレートモノマー（E）を必須成分として含有することを特徴とする光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 1乃至3官能（メタ）アクリレートモノマー（E）が、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレートである請求項1記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項3】 1乃至3官能（メタ）アクリレートモノマー（E）が、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートである請求項1記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項4】 ヒドロキシ基を含有する一官能（メタ）アクリレート化合物（C）をさらに含有する請求項1乃至3のいずれか一項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項5】 リン酸（メタ）アクリレート化合物（D）をさらに含有する請求項1乃至4のいずれか一項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項6】 25℃における電気抵抗率が $1000\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ($\text{M}\Omega = 10^6\Omega$) 以下である請求項1乃至5のいずれか一項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれか一項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物で2枚のディスク基板を接着してなる貼り合わせ光ディスク。

【請求項8】 貼り合わせる光ディスク基板の一方または両方が銀又は銀合金からなる全反射膜又は半透明反射膜を有する光ディスク貼り合わせるための紫外線硬化型樹脂組成物であって、その25℃における電気抵抗率が $1000\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ($\text{M}\Omega = 10^6\Omega$) 以下であることを特徴とする光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、光ディスク用接着剤組成物に関し、特にDVDに代表される2枚のディスク基板を貼り合わせ紫外線によって硬化、接着するための紫外線硬化型接着剤組成物及びそれを用いて得られる貼り合わせ光ディスクに関する。

【0002】**【従来の技術】**

現在、実用化されている貼り合わせ型光ディスクであるDVDは、ディスク製造時から映画等の情報が記録済みのDVD-ROMタイプ、製造時には情報が記録されておらず、色素記録層、無機記録層に消費者自らが情報を記録するタイプのブランクDVDに大きく分けられる。DVD-ROMタイプには、記録層の構成において記録層が片面読込み一層で記録容量がおよそ5ギガバイトのDVD-5、片面読込み2層で記録容量がおよそ9ギガバイトのDVD-9、両面読込み2層で記録容量がおよそ10ギガバイトのDVD-10、及び両面読込み4層で記録容量がおよそ18ギガバイトのDVD-18等があり、現在は、約2時間半の映画を収録できる記録容量を持つことから、DVD-9が主流となっている。そして、現在、DVD-9は、全反射膜としてアルミニウム合金を用い、半透明反射膜として金を用いたものが主流である。半透明反射膜は全反射膜と異なりレーザーを透過させなければならないため、薄膜化されなければならないが、薄膜化が容易で、比較的安定な物質である金が従来用いられてきた。

【0003】

しかしながら、金は高価な材料であるため、半透明反射膜用材料は、金からシリコン、シリコン化合物、さらに銀又は銀合金へと移行してきている。また、現在、記録容量をさらに高めるために青色レーザー使用の検討が進んでおり、赤色レーザーの場合は半透明反射膜用材料が金、シリコン、シリコン化合物、銀又は銀合金のいずれであっても、レーザーの透過性には問題がなかったが、青色レーザーの場合はその波長である400nm付近における透過性から、半透明反射膜用材料として銀又は銀合金が有効であることが確認されている。しかし、銀又は

銀合金は、金よりも酸化を受けやすく不安定であるという欠点がある。銀又は銀合金の薄層を半透明反射膜に使用し、従来の貼り合わせ光ディスク用接着剤で接着した場合は、金を半透明反射膜材料とした場合の貼り合わせ光ディスクと同等の耐久性が得られず、耐久性に置いて満足できる接着剤が未だ提供されていない状況であった。

【0004】

一方、ブランクDVDの分野には、DVD-R、DVD+R、DVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM等多くのフォーマットが存在している。現在主流のDVD-R、DVD-RAM、DVD+R、DVD+RWは、片面一層タイプであり、反射膜材料としてはアルミニウム化合物の他に、反射率が高い銀又は銀合金が使用されている。しかし、銀又は銀合金は酸化されやすいため、保護コート設ける必要がある。しかし、保護コートを設けることにより高い耐久性が得られると言う利点があるものの、反面光ディスクの生産効率の低下、生産コストの上昇、歩留まりの低下等を招くという問題があったため、保護コートを設けなくても従来の光ディスクと同等の耐久性が得られる接着剤の開発が望まれていた。

【0005】

これまで我々は、鋭意研究を進めた結果、銀又は銀合金からなる半透明反射膜を接着する事によって得られる貼り合わせ光ディスクにおいても、特許文献1に記載しているように、従来の金を半透明反射膜として使用した光ディスクと同等の高い耐久性を付与できる接着剤を開発してきた。しかし、これらの接着剤はある程度の高い耐久性は得られるというものの、2つの課題が残されていた。一つは、2枚の光ディスク基板を光ディスク製造装置で貼り合わせる際に、ボイド（気泡）が発生するという課題である。またこの課題は、DVD-5、ブランクDVD等の片面読み込み1層タイプのDVDで多く見られた。二つ目は、銀又は銀合金の半透明反射膜を使用した貼り合わせ光ディスクを、太陽光下に長時間さらすと、銀又は銀合金半透明反射膜の反射率が低下するという課題である。

【0006】

DVD製造の業界で広く採用され、例えば、特許文献2に見られるような光デ

ディスク製造装置のボイド抑制機構においては、そこに使用されている接着剤が電気を通し易いという性質を利用したものである。金または、シリコン、又はシリコン化合物を半透明反射膜とした光ディスク用の接着剤は、その電気抵抗値が $1000\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものがほとんどであり、電気を通し易く上記光ディスク製造装置で製造されたDVDには、ほとんどボイドが入ることは無かった。しかし、半透明反射膜材料が酸化を受けやすい銀又は銀合金に代わるにつれ、それに用いられる接着剤成分もイオンの低濃度化及び疎水化の方向に進んだため、現在使用されている銀又は銀合金反射膜用の接着剤は電気抵抗が高くなっており、例えば、上記装置を用いてDVDを製造した場合、特に片面読込み1層タイプのDVDでは、記録を書き込まない側の基板には金属反射膜がついていないため、上記装置の印加電圧ではボイドを抑制するのに十分な大きさの電流が得られず、ボイドが発生しやすいという問題が起こっている。

【0007】

又、太陽光下に長時間さらすことによる半透明反射膜の反射率低下は、半透明反射膜に銀又は銀合金を用いた場合のみ発生する現象であり、半透明反射膜材料が金、シリコン、シリコン化合物等の場合には発生しない。このため、半透明反射膜として銀又は銀合金を用いた場合でも、反射率の低下を抑制できる光ディスク貼り合せ用の紫外線硬化型樹脂組成物が求められていた。

【0008】

【特許文献1】

特開2002-265885号公報

【特許文献2】

特開2001-60344号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、銀又は銀合金からなる半透明反射膜を接着する事によって得られる貼り合わせ光ディスクにおいて、従来の金を半透明反射膜として使用した光ディスクと同等の高い耐久性を示す接着剤を提供すると共に、光ディスク製造装置で貼り合わせる際に、ボイド（気泡）が含まれることなく、さらに、貼り合せによっ

て得られた光ディスクを太陽光下に長時間さらしても反射率低下を抑制することの出来る紫外線硬化型接着剤を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の組成を有する紫外線硬化型接着剤を用いて銀又は銀合金からなる半透明反射膜を接着することにより、光ディスク製造装置で貼り合わせる際ボイドの発生が無く、貼り合せによって得られた光ディスクの高い耐久性が得られ、且つ貼り合せによって得られた光ディスク半透明反射膜の反射率低下を抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、

(1) 貼り合わせる光ディスク基板の一方または両方が銀又は銀合金からなる全反射膜または半透明反射膜を有する光ディスクを貼り合わせる為の紫外線硬化型樹脂組成物であって、エポキシ(メタ)アクリレート(A)、2,2-ジメトキシー-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、及び、(A)以外の1乃至3官能(メタ)アクリレートモノマー(E)を必須成分として含有することを特徴とする光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物、

(2) 1乃至3官能(メタ)アクリレートモノマー(E)が、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレートである(1)記載の紫外線硬化型樹脂組成物、

(3) 1乃至3官能(メタ)アクリレートモノマー(E)が、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートである請求項1記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

(4) ヒドロキシ基を含有する一官能(メタ)アクリレート化合物(C)をさらに含有する(1)乃至(3)のいずれか一項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物、

(5) リン酸(メタ)アクリレート化合物(D)をさらに含有する(1)乃至(4)のいずれか一項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物、

(6) 25℃における電気抵抗率が $1000\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ($\text{M}\Omega=10^6\Omega$) 以下である(1)乃至(5)のいずれか一項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物、

(7) (1) 乃至 (6) のいずれか一項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物で2枚のディスク基板を接着してなる貼り合わせ光ディスク、

(8) 貼り合わせる光ディスク基板の一方または両方が銀又は銀合金からなる全反射膜又は半透明反射膜を有する光ディスク貼り合わせるための紫外線硬化型樹脂組成物であって、その25℃における電気抵抗率が $1000\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ($\text{M}\Omega=10^6\Omega$) 以下であることを特徴とする光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物、

に関する。

【0012】

本発明を詳細に説明する。

本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物は、エポキシ（メタ）アクリレート（A）、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、及び1乃至3官能（メタ）アクリレートモノマー（E）を必須成分として含有する。本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物は、任意成分として、更にヒドロキシ基を有するモノ（メタ）アクリレート（C）、リン酸（メタ）アクリレート化合物（D）、ウレタン（メタ）アクリレート（F）、及び添加剤（G）等を含有することが出来る。以下本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物における必須成分及び任意成分のそれぞれについて説明する。尚、本発明において（メタ）アクリレートはメタアクリレート又はアクリレートを意味する。

【0013】

本発明において、エポキシ（メタ）アクリレート（A）は、硬化性の向上や硬化物の硬度を向上させ、さらに紫外線硬化型樹脂組成物の電気抵抗率を下げ、本発明の樹脂組成物を用いて貼り合せた光ディスクを太陽光下に長時間さらした際の反射率低下を抑制する機能がある。本発明において、エポキシ（メタ）アクリレート（A）としては、グリシジルエーテル型エポキシ化合物と、（メタ）アクリル酸を反応させることにより得られたものであればいずれも使用できるが、本発明で好ましく使用されるエポキシ（メタ）アクリレートを得るためのグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、ビスフェノールA或いはそのアルキレン

オキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ビスフェノールF或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールF或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0014】

本発明で使用する、エポキシ（メタ）アクリレート（A）は、これらグリシジルエーテル型エポキシ化合物と、（メタ）アクリル酸を、例えば、下記するような条件で反応させることにより得られる。

グリシジルエーテル型エポキシ化合物のエポキシ基1当量に対して、（メタ）アクリル酸を0.9～1.5モル、より好ましくは0.95～1.1モルの比率で反応させる。反応温度は80～120℃が好ましく、反応時間は10～35時間程度である。反応を促進させるために、例えばトリフェニルフォスフィン、トリエタノールアミン、テトラエチルアンモニウムクロライド等の触媒を使用するのが好ましい。又、反応中、重合を防止するために重合禁止剤（例えば、パラメトキシフェノール、メチルヒドロキノン等を使用することもできる。

【0015】

本発明においては、ビスフェノールA型のエポキシ化合物より得られた、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレートがより好ましく使用される。又、本発明において、エポキシ（メタ）アクリレート（A）の分子量としては500～10000が好ましい。

上記のエポキシ（メタ）アクリレート（A）は1種又は2種以上を混合使用することができる。エポキシ（メタ）アクリレート（A）の組成物中の含有量は、通常1～50重量%、好ましくは5～40重量%である。

【0016】

本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物に含有される 2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オンは光重合開始剤として作用する。光重合開始剤として、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オンを使用することにより、貼り合せによって得られたディスクを太陽光下に長時間さらした際の銀又は銀合金反射膜の反射率低下を抑制することができる。

2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オンの組成物中の含有量は、通常 0.5 ~ 20 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量%である。尚、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 -オンは市場から容易に入手が可能である。

本発明では、必要に応じて、光重合開始剤としてその他の光重合開始剤を併用することができる。併用しうる光重合開始剤の具体例としては、例えば、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン又は 2 - メチル - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフォスフィンオキサイド又はビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等を挙げる事ができる。これらの光重合開始剤は、1 種又は 2 種以上を混合使用する事ができ、組成物中の含有量は、通常 0.005 ~ 5 重量%、好ましくは 0.01 ~ 3 重量%である。また、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オンに対して通常 0.1 ~ 50 重量%、好ましくは 0.1 ~ 30 重量%である。

さらにアミン類などの光重合開始助剤を併用することもできる。併用 (含有) しうる光重合開始助剤の具体例としては、2 - ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル又は p - ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等が挙げられる。光重合

開始助剤の組成物中の含有量は、通常 0.005～5 重量%、好ましくは 0.01～3 重量%である。

【0017】

本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物は、1乃至3官能（メタ）アクリレートモノマー（E）を含有することができる。1乃至3官能（メタ）アクリレートモノマー（E）を用いることにより、1官能（メタ）アクリレートモノマーにあつては、接着性の向上の機能があり、2及び3官能（メタ）アクリレートモノマーにあつては、貼り合わせによって得られた光ディスクの耐久性を向上させる機能がある。使用しうる1官能（メタ）アクリレートモノマーの具体例としては、例えば、トリシクロデカン（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエンオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、フェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、モルフォリン（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、アテアリル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。又、使用しうる2及び3官能（メタ）アクリレートモノマーの具体例としては、例えば、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これら1乃至3官能（メタ）

アクリレートモノマー (E) の中で特に好ましいものとしては、ジシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレートを挙げることができる。これら 1 乃至 3 官能 (メタ) アクリレートモノマー (E) は 1 種又は 2 種以上を混合使用することができる。1 乃至 3 官能 (メタ) アクリレートモノマー (E) の組成物中の含有量としては、通常 30～98.5 重量%、好ましくは 31～70 重量%である。

【0018】

本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物はヒドロキシ基を有する一官能 (メタ) アクリレート (C) を含有 (併用) する。併用するヒドロキシ基を有する一官能 (メタ) アクリレート (C) の具体例としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、カプロラクトンアクリレート、及び脂肪族エポキシアクリレート等を挙げることができる。これらのうち好ましいものとしては、例えば、ジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレートが挙げられ、特に好ましいものとしては、例えば、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、等を挙げることができる。これら (C) 成分は、1 種又は 2 種以上を混合して使用することができる。(C) 成分の組成物中の含有量は、通常 1～70 重量%、好ましくは 1～50 重量%である。ヒドロキシ基を含有する一官能 (メタ) アクリレート (C) を含有することにより、紫外線硬化型樹脂組成物の電気抵抗値を下げる機能があるが、含有量が多すぎると、銀又は銀合金を腐食する恐れがあり好ましくない。

【0019】

本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物においては、必要によりリン酸 (メタ) アクリレート化合物 (D) を含有することができる。リン酸 (メタ) アクリレート化合物 (D) は、接着性の向上、特にアルミニウム合金、銀又は銀合金との接着性を向上させる機能があるが、含有量が多すぎると銀又は

銀合金が腐食する恐れがあり好ましくない。リン酸（メタ）アクリレート化合物（D）としては、リン酸エステル骨格を有する（メタ）アクリレートであれば、モノエステル、ジエステルあるいはトリエステルでもよく、使用しうるリン酸（メタ）アクリレート化合物（D）の具体例としては、例えば、エチレンオキシド変性フェノキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ブトキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性オクチルオキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。リン酸（メタ）アクリレート（D）は1種又は2種以上を混合使用することができる。リン酸（メタ）アクリレート化合物（D）の組成物中の含有量は、通常0.005～5重量%、好ましくは0.05～3重量部である。

【0020】

本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物においては、必要によりウレタン（メタ）アクリレート（F）を含有することが出来る。ウレタン（メタ）アクリレート（F）は本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を用いて貼り合せた光ディスクの機械的特性（反り、ゆがみ等）を向上させる機能があるが、含有量が多すぎると、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を用いて貼り合せた光ディスクを太陽光下に長時間さらした際、反射率が低下しやすくなるため好ましくない。ウレタン（メタ）アクリレート（F）は、多価アルコール、有機ポリイソシアネート及びヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物を反応させることによって得られる。

【0021】

多価アルコールとしては例えば、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリシクロデカンジメチロール、ビス-〔ヒドロキシメチル〕-シクロヘキサン等、これら多価アルコールと多塩基酸（例えば、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等）との反応によって得られるポリエステルポリオ

ール、多価アルコールと ϵ -カプロラクトンとの反応によって得られるカプロラクトンアルコール、ポリカーボネートポリオール（例えば 1, 6-ヘキサンジオールとジフェニルカーボネートとの反応によって得られるポリカーボネートジオール等）又はポリエーテルポリオール（例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイド変性ビスフェノール A 等）等が挙げられる。有機ポリイソシアネートとしては、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート又はジシクロペンタニルイソシアネート等が挙げられる。

【0022】

又、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物としては、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジメチロールシクロヘキシルモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシカプロラクトン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

反応は、例えば、以下のようにして行う。即ち、多価アルコールにその水酸基 1 当量あたり有機ポリイソシアネートをそのイソシアネート基が好ましくは 1, 1~2.0 当量になるように混合し、反応温度を好ましくは 70~90℃で反応させ、ウレタンオリゴマーを合成する。次いでウレタンオリゴマーのイソシアネート基 1 当量あたり、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物をその水酸基が好ましくは 1~1.5 当量となるように混合し、70~90℃で反応させて目的とするウレタン（メタ）アクリレートを得ることができる。ウレタン（メタ）アクリレート（F）の分子量としては 400~10000 が好ましい。上記ウレタン（メタ）アクリレート（F）は 1 種又は 2 種以上を混合使用することができる。ウレタン（メタ）アクリレート（F）の組成物中の含有量は、通常 1~20 重量%、好ましくは 5~15 重量%である。

【0023】

本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物にはその保存安定性及びその他の目的で添加剤（G）を含有することができる。使用しうる添加剤（G）の例として、例えば、フェノール化合物、アミン化合物、イオウ化合物及び

リン化合物等を挙げることができる。

これらのうち、フェノール化合物の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルベンゼン、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等を挙げることができる。

又、アミン化合物の具体例としては、オクチル化ジフェニルアミン(4, 4'-ジオクチル-ジフェニルアミン)、4, 4'-ジクミル-ジフェニルアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンポリマー、アデカスタブ LA-82(旭電化工業製)等を挙げることができる。更に、イオウ化合物の具体例としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、アデカスタブ AO-412S(旭電化工業製)等を挙げることができる。更に、リン化合物の具体例としては、トリス(ノニル化フェニル)ホスファイト、アデカスタブ PER-4C(旭電化工業製)、アデカスタブ 260(旭電化工業製)、アデカスタブ 522A(旭電化工業製)、等を挙げることができる。

。これらの添加剤は、1種又は2種以上を含有することができる。添加剤（G）の組成物中の含有量は、通常0.005～10重量%、好ましくは0.01～5重量%である。

【0024】

更に本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は高分子ポリマーとして、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系、ポリウレタン系、ポリビニル系等の樹脂を含有することもできる。また、有機溶剤、シランカップリング剤、重合禁止剤、レベリング剤、帯電防止剤、表面潤滑剤、紫外線吸収剤、充填剤などの添加剤も、必要により、含有することができる。

【0025】

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、前記した各成分を常温～80℃で混合溶解して得ることができ、必要により狭雑物をろ過により取り除くことも出来る。本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、塗布性を考えると25℃の粘度が100～5000 mPa・S（B型粘度計により測定）の範囲であるのが好ましい。

【0026】

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物はその電気抵抗率が25℃において、0～1000 MΩ・cmの範囲に収まるように前記薬剤が配合されるのが好ましく、特に、0～600 MΩ・cmに収まるように配合されるのが好ましい。本発明において電気抵抗率は、ADVANTEST社製、R8340 ULTRA HIGH RESISTANCE METERを使用して測定した。

【0027】

貼り合せる光ディスク基板の一方又は両方が銀又は銀合金反射膜の場合、電圧をかけて貼りあわせる光ディスク製造装置に対しては、紫外線硬化型樹脂組成物の電気抵抗率が25℃において、1000 MΩ・cm以下、好ましくは100～1000 MΩ・cm、特に好ましくは、100～600 MΩ・cmであることが好適であることも見出された。このような機能を持つ紫外線硬化型樹脂組成物は、前記したエポキシ（メタ）アクリレート（A）、光重合開始剤（B）、ヒドロキシ基を有する一官能（メタ）アクリレート化合物（C）、リン酸（メタ）アクリレート化合物（D）、1乃至3官能（メタ）アクリレートモノマー（E）から

適宜選択して調製される。

【0028】

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、銀又は銀合金を半透明又は全反射反射膜に使用した貼り合わせ光ディスク用の接着剤として好適に使用できる。具体的には、貼り合わせた後の接着層の膜厚が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ となるように任意の方法、例えば、スピコート法、2P法、ロールコート法、スクリーン印刷法等で本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を塗工し、2枚の光ディスク基板を貼り合わせた後、片側又は両面から紫外～近紫外の光線を照射して接着層を硬化させ、接着する。照射量は $50 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、特に好ましくは、 $100 \sim 700 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。紫外～近紫外の光線照射による硬化は、紫外～近紫外の光線を照射することの出来るランプであれば光源を問わない。例えば、低圧、高圧又は超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、(パルス)キセノンランプ、また無電極ランプなどが用いうる。

【0029】

貼り合わせるべき光ディスクとしては銀又は銀合金を半透明反射膜に、銀又は銀合金を反射膜に使用したもの、銀又は銀合金を全反射膜に使用したもの(一層用)は勿論、半透明反射膜として金、シリコン、シリコン化合物等を使用し、全反射反射膜としてアルミニウム又はアルミニウム合金、及び銀又は銀合金を使用したものにも使用できる。一層用として用いる場合は、銀又は銀合金を全反射膜に使用したものに保護膜層を設けることなく本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を塗布しブランク(反射膜の設けてない)基板を貼り合わせればよい。

光ディスクの基板には全反射膜基板と、半透明反射膜基板があり、全反射膜基板としては、アルミニウム、アルミニウム合金、銀又は銀合金を 0.6 mm 厚ポリカーボネート基板(以下PC基板)に膜厚 $35 \sim 60 \text{ nm}$ (ナノメートル)でスパッタリング(蒸着)したものが使用できる。また、半透明反射膜は金、シリコン、シリコン合金、及び銀又は銀合金を 0.6 mm 厚PC基板に膜厚 $5 \sim 20 \text{ nm}$ でスパッタリング(蒸着)したものが使用できる。

【0030】

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、銀又は銀合金からなる半透明反射膜を接

着する事によって得られる貼り合わせ光ディスクにおいて、光ディスク製造装置で貼り合わせる際に、ボイド（気泡）が含まれることなく、また得られた光ディスクの耐久性が金を半透明反射膜として使用した光ディスクと同等であり、更に太陽光下に長時間さらした時の反射率低下を抑制することが出来るという優れた効果がある。

【0031】

尚、本発明において紫外線硬化型樹脂組成物を用いて貼り合せた光ディスクを太陽光下に長時間さらす試験はATLAS社製 XENON WEATHER-OMETER Ci-4000を使用して行った。又試験後の銀又は銀合金半透明反射膜の反射率はAECO社製DVD-2000を使用して測定した。なおDVD-9の場合、業界が定める半透明反射膜の反射率の規格は18%以上である。

【0032】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例により制限されるものではない。尚、実施例において、特に断りのない限り部は、重量部である。

【0033】

実施例1

攪拌機、温度計を備えた反応容器にビスフェノールAジクリシジルエーテルジアクリレート（EPA-37）（A）20部、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（イルガキュアー651）5部、4ヒドロキシブチルアクリレート（4HBA）（C）10部、PM-2（0.1部）（D）、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート（R-684）（E）50部、フェノキシエチルアクリレート（R-561）（E）15部、を60℃で1時間混合溶解し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を得た。得られた本発明の紫外線硬化型樹脂組成物の粘度は25℃で460 mPa・s（B型粘度計で測定）であった。この紫外線硬化型樹脂組成物を用いて下記1～4の手順で2枚の基板を接着することにより本発明の貼り合せ光ディスクを調製した。

1. 銀合金半透明反射膜基板は、0.6mm厚PC基板にターゲットテクノロジー社製銀合金TTP-40Aを使用し、平均10nmの膜厚になるようにスパッタすることにより調製した。アルミニウム合金全反射膜基板は0.6mm厚PC基板にユナクシス社製アルミニウム合金を使用し、平均45nmの膜厚になるようにスパッタすることにより調製した。
2. アルミニウム合金をスパッタしたDVD基板内周上に上記の紫外線硬化型樹脂組成物2.5gを円状に供給した。
3. 銀合金反射膜をスパッタしたDVD基板を、スパッタ面が下になるようにアルミニウム合金基板上に乗せ、2000rpmの速度で4秒間スピンコートし、樹脂組成物の膜厚が45から65 μ mになるように貼り合わせた。尚、光ディスク貼り合わせ装置はオリジン社製の装置(ADF-2HL)を使用した。
4. 上下2機のキセノンフラッシュランプを使用し、上側ランプ1800Vで8ショット照射し、下側ランプ1600Vで4ショット照射して硬化、接着させた。尚、照射時のDVDディスクの向きは上側銀合金半透明反射膜、下側アルミニウム合金全反射膜である。

【0034】

実施例2～5、比較例1

実施例1と同様にして、実施例2～5および比較例1の紫外線硬化型接着剤樹脂組成物を作製した。尚、比較例1は特許文献1の実施例1を追試したものである。次いで実施例1と同様にして、それぞれ貼り合せ光ディスクを調製した。なお、表1中に示した各組成の略号は下記の通りである。

【0035】

UA-732: ポリエーテル系、ウレタンアクリレート、日本化薬社製

EPA-37: ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート、日本化薬社製

4HBA: 4ヒドロキシブチルアクリレート、大阪有機化学工業社製

HPA: ヒドロキシプロピルアクリレート、共栄社化学社製

MANDA: ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、日本化薬社製

B P-4 E A: ビスフェノール A ポリエトキシジアクリレート、共栄社製

4 E G-A: テトラエチレングリコールジアクリレート、共栄社製

R-684: トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、日本化薬社製

P M-2: エチレンオキシド変性リン酸ジメタクリレート、日本化薬社製

R-561: フェノキシエチルアクリレート、日本化薬社製

T H F A: テトラヒドロフルフリルアクリレート、大阪有機工業社製

イルガキュアー 184: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チバ・
スペシャルティーケミカル社製 (光重合開始剤)

イルガキュアー 651: 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-
オン、チバ・スペシャルティーケミカル社製 (光重合開始剤)

イルガキュアー 907: 2-メチルー〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モ
ルホリノー1-プロパノン、チバ・スペシャルティーケミカル社製 (光重合開
始剤)

【0036】

得られた各紫外線硬化型接着剤樹脂組成物及び貼り合せ光ディスクを以下の方
法で評価した。

【0037】

① 電気抵抗率

前記の測定装置を使用して、各紫外線硬化型接着剤樹脂組成物の電気抵抗率を測
定し、結果を表1に示した。

【0038】

② ボイド (気泡) の発生

顕微鏡により、各貼り合せ光ディスクのボイド (気泡) 混入状態を観察した。観
察した結果を以下のように判定し表1に示した。

○・・・顕微鏡によりボイド (気泡) 混入が見られない。

×・・・顕微鏡によりボイド (気泡) 混入が見られる。

【0039】

③ 耐久性試験前後の反射膜外観

各貼り合せ光ディスクを、80℃、85%RH環境下に、500時間及び700

時間放置した。目視による反射膜の状態を観察した。観察した結果を以下のように判定し、表1に示した。

○・・・接着直後と比較し、700時間後の評価において全反射膜及び半透明反射膜の状態に変化が見られない。

△・・・接着直後と比較し、500時間後の評価では全反射膜及び半透明反射膜の状態に変化が見られないが、700時間後の評価では全反射膜及び半透明反射膜に変色または、ピンホールが多く見られる。

×・・・接着直後と比較し、500時間後の評価で全反射膜及び半透明反射膜に変色または、ピンホールが多く見られる。

【0040】

④耐久性試験前後の光ディスク電気信号

得られた各貼り合せ光ディスクを、80℃、85%RH環境下に、700時間放置した。DVDデータ信号測定装置AECO社製DVD-2000を用いて、耐久性試験後の貼り合せ光ディスクの電気信号を評価した。

「システムジッター」、「PIエラー」は光ディスクの電気信号の一種であり、これらの数値が大きいほど、貼り合せ光ディスクのデータ保持能が劣化していることを示す。

○・・・システムジッター値8.0以下、かつ、PIエラー値250以下。

△・・・システムジッター値8.1～9.0、かつ、PIエラー値251～350。

×・・・システムジッター値9.1以上、かつ、PIエラー値351以上。

【0041】

⑤太陽光下放置時の半透明反射膜反射率

各貼り合せ光ディスクを、ATLAS社製 XENON WEATHER-OMETER Ci-4000を使用し、340nmでのUV照度が0.36W/m²、ブラックパネル温度40℃、槽内温度24℃、槽内湿度60%RHの条件下で200時間放置し、取り出した後、銀合金半透明反射膜の反射率をAECO社製DVD-2000を使用して測定した。

○・・・銀合金半透明反射膜の反射率が18.1%以上

△・・・銀合金半透明反射膜の反射率が18.0～17.1%
×・・・銀合金半透明反射膜の反射率が17.0%以下。

【0042】

表1	実施例					比較例
	1	2	3	4	5	
EPA-37	20	20	20	20	15	1
イルガキュア-184	5	5	5	5	5	4
イルガキュア-651	10			2	10	2
イルガキュア-907		10		10		32
4HBA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
HPA	50	50	50	50	50	15
PM-2	15	15	15	15	15	13
R-684						8
THFA			10			41
R-561						
4EG-A						
BP-4EA						
MANDA						
UA-732						
粘度 (mPas 25℃)	460	430	490	450	470	640
①電気抵抗率 (MΩ・cm 25℃)	400	300	400	400	530	1800
②ボイド(気泡)の発生	○	○	○	○	○	×
③耐久性試験前後の反射膜外観	○	○	○	○	○	△
④耐久性試験前後の光ディスク電気信号	○	○	○	○	○	△
⑤太陽光下放置時の半透明反射膜反射率	○	○	○	○	○	×

【0043】

実施例 6

実施例 1 の紫外線硬化型樹脂組成物を用いて下記 1 ～ 4 の手順で 2 枚の基板を

接着することにより本発明の一層タイプの貼り合せ光ディスクを調製した。

1. DVD-R規格の定法により溝形状を形成した0.6mm厚PC基板上に定法により、DVD-R色素層を形成した。

2. 色素層を形成した上記基板にターゲットテクノロジー社製銀合金TTP-40Aを、DVD-R色素層上に平均55nmの膜厚になるようにスパッタした。

3. 前記で形成した基板の銀合金反射膜内周上に実施例1の紫外線硬化型樹脂組成物2.5gを円状に供給し、その上に0.6mm厚PC基板をのせ、2000rpmの速度で4秒間スピコートし、紫外線硬化型樹脂組成物の膜厚が45から65 μ mになるように貼り合わせた。尚、光ディスク貼り合わせ装置はオリジン社製の装置を使用した。

4. 上下2機のキセノンフラッシュランプを使用し、上側ランプ1800Vで8ショット照射し、下側ランプ1600Vで4ショット照射して硬化、接着させた。尚、照射時のDVDディスクの向きは上側0.6mm厚PC基板、下側銀合金全反射膜基板である。

【0044】

得られた各紫外線硬化型接着剤樹脂組成物及び貼り合せ光ディスクを以下の方法で評価した。

① 電気抵抗率

前記と同様にして測定した。

②ボイド（気泡）の発生

前記と同様にして測定した。

③耐久性試験前後の反射膜外観

得られた貼り合せ光ディスクに、情報を記録した後、80℃、85%RH環境下に、200時間及び400時間放置した。目視による反射膜の状態を観察した。観察した結果を以下のように判定した。

○・・・接着直後と比較し、400時間後の評価において全反射膜及び半透明反射膜の状態に変化が見られない。

△・・・接着直後と比較し、200時間後の評価では全反射膜及び半透明反射膜の状態に変化が見られないが、400時間後の評価では全反射膜及び半透明反射

膜に変色または、ピンホールが多く見られる。

×・・・接着直後と比較し、200時間後の評価で全反射膜及び半透明反射膜に変色または、ピンホールが多く見られる

④耐久性試験前後の光ディスク電気信号

得られた貼り合せ光ディスクに情報を記録した後、80℃、85%RH環境下に、200時間放置した。DVD-Rデータ信号測定装置を用いて、耐久性試験後の貼り合せ光ディスクの電気信号を評価した。

「システムジッター」、「PIエラー」は光ディスクの電気信号の一種であり、これらの数値が高いほど、貼り合せ光ディスクのデータ保持能が劣化していることを示す。

○・・・システムジッター値8.0以下、かつ、PIエラー値250以下。

△・・・システムジッター値8.1～9.0、かつ、PIエラー値251～350。

×・・・システムジッター値9.1以上、かつ、PIエラー値351以上

⑤太陽光下放置時の半透明反射膜反射率

前記と同様にして測定した。

【0045】

上記で得られた結果は次の通りであった。

- | | |
|--------------------|---|
| ① 電気抵抗率 | ○ |
| ②ボイド（気泡）の発生 | ○ |
| ③耐久性試験前後の反射膜外観 | ○ |
| ④耐久性試験前後の光ディスク電気信号 | ○ |
| ⑤太陽光下放置時の半透明反射膜反射率 | ○ |

【0046】

【発明の効果】

本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物は、銀又は銀合金の半透明反射膜を使用した貼り合わせ光ディスクにおいて、金を半透明反射膜とした従来の貼り合わせ光ディスクと同等の高い信頼性を与えることができるとともに、光ディスク製造装置においてボイドの発生をなくすことができ、得られた貼り

合せ光ディスクを太陽光下長時間さらしても銀又は銀合金半透明反射膜の反射率低下を抑制できる。又本発明の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型樹脂組成物は一層用としても優れた効果を示す。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 銀又は銀合金等からなる半透明反射膜を接着することにより貼り合わせ光ディスクにおいても、従来の金半透明反射膜を使用した光ディスクと同等の高い耐久性を付与でき、光ディスク製造装置においてボイド（気泡）の発生がなく、得られた貼り合せ光ディスクを太陽光下長時間さらしても銀又は銀合金半透明反射膜の反射率低下を抑制できる光ディスク貼り合わせ用の紫外線硬化型接着剤を開発すること。

【解決手段】 エポキシ（メタ）アクリレート（A）、2，2 - ジメトキシ - 1，2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、及び、1乃至3官能（メタ）アクリレートモノマー（E）を含有し、25℃での電気抵抗率が1000MΩ・cm以下の光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型接着剤樹脂組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 4 2 0 3 7
受付番号	5 0 2 0 1 7 8 2 6 3 5
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月26日
-------	-------------

次頁無

願 2 0 0 2 - 3 4 2 0 3 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 8 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏 名

日本化薬株式会社